

DIALOG(R)File 351:Derwent WPI
(c) 2002 Thomson Derwent. All rts. reserv.

012241793

WPI Acc No: 1999-047900/199905

XRAM Acc No: C99-015250

Preparation of abrasion-resistant articles by plasma deposition of silicon oxide - by passing plasma gas through plasma generator, injecting oxygen as plasma exits generator, and directing towards substrate

Patent Assignee: GENERAL ELECTRIC CO (GENE)

Inventor: GASWORTH S M; YANG B L

Number of Countries: 033 Number of Patents: 009

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
EP 887437	A2	19981230	EP 98305078	A	19980626	199905 B
JP 11071681	A	19990316	JP 98179480	A	19980626	199921
CA 2238208	A	19981226	CA 2238208	A	19980521	199923
CN 1210901	A	19990317	CN 98115079	A	19980625	199930
BR 9802208	A	19990629	BR 982208	A	19980624	199937
SG 68057	A1	19991019	SG 981444	A	19980617	199950
KR 99007365	A	19990125	KR 9824303	A	19980626	200014
US 6110544	A	20000829	US 9750821	A	19970626	200043
			US 9836776	A	19980309	
MX 9805194	A1	19990401	MX 985194	A	19980625	200055

Priority Applications (No Type Date): US 9836776 A 19980309; US 9750821 P 19970626

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
EP 887437	A2	E	9	C23C-016/40	
Designated States (Regional): AL AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT					
LI LT LU LV MC MK NL PT RO SE SI					
JP 11071681	A		9	C23C-016/50	
CA 2238208	A			C23C-004/12	
CN 1210901	A			C23C-014/32	
BR 9802208	A			C23C-016/50	
SG 68057	A1			C23C-016/40	
KR 99007365	A			B05D-007/14	
US 6110544	A			C23C-016/40	Provisional application US 9750821
MX 9805194	A1			C23C-004/10	

Abstract (Basic): EP 887437 A

Preparation of an abrasion-resistant article by plasma deposition of a silicon oxide-based abrasion-resistant coating onto a plastic substrate, comprises (i) passing a plasma gas through an arc plasma generator; (ii) injecting oxygen and a reactive gas into the plasma as the plasma exits the plasma generator; (iii) directing the oxygen and reactive gas containing plasma towards a substrate positioned on the axis of the plasma plume in a vacuum chamber. This causes active species formed within the plasma contact the surface of the substrate.

Also claimed is a method of depositing an adherent coating onto the surface of a substrate by plasma deposition by: (a) forming an oxygen-containing plasma by direct current arc plasma generator; (b) injecting a reactant gas into the plasma outside the plasma generator; (c) directing the plasma into a vacuum chamber by a diverging nozzle-injector extending from the plasma generator into the vacuum chamber towards the substrate positioned in the vacuum chamber so reactive species formed by the plasma from the oxygen and the reactant gas contact the surface of the substrate for a period of time sufficient to form the adherent coating.

USE - Used to form abrasion resistant and radiation damage protective coatings to plastic substrates.

ADVANTAGE - The coatings can be deposited at a high rate and can give weather-stable coatings which are clear.

Dwg.0/0

Title Terms: PREPARATION; ABRASION; RESISTANCE; ARTICLE; PLASMA; DEPOSIT; SILICON; OXIDE; PASS; PLASMA; GAS; THROUGH; PLASMA; GENERATOR; INJECTION; OXYGEN; PLASMA; EXIT; GENERATOR; DIRECT; SUBSTRATE

Derwent Class: A82; G02; M13; P42

International Patent Class (Main): B05D-007/14; C23C-004/10; C23C-004/12;

C23C-014/32; C23C-016/40; C23C-016/50

International Patent Class (Additional): C03C-017/245; C23C-016/30;

C23C-016/42; H01L-021/205; H01L-021/31

File Segment: CPI; EngPI

Manual Codes (CPI/A-N): A12-B07; G02-A05; M13-E02

Polymer Indexing (PS):

<01>

001 018; P0862 P0839 F41 F44 D01 D63; S9999 S1434

<02>

001 018; P1445-R F81 Si 4A; M9999 M2084

002 018; ND07; N9999 N7090 N7034 N7023; K9687 K9676; K9574 K9483; K9610
K9483

003 018; Q9999 Q7114-R

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-71681

(43) 公開日 平成11年(1999) 3月16日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	F I
C 2 3 C	16/50	C 2 3 C 16/50
	16/40	16/40
	16/42	16/42
H 0 1 L	21/205	H 0 1 L 21/205
	21/31	21/31
		C
		審査請求 未請求 請求項の数11 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願平10-179480
(22) 出願日 平成10年(1998) 6月26日
(31) 優先権主張番号 09/036776
(32) 優先日 1998年3月9日
(33) 優先権主張国 米国 (U S)
(31) 優先権主張番号 60/050821
(32) 優先日 1997年6月26日
(33) 優先権主張国 米国 (U S)

(71) 出願人 390041542
ゼネラル・エレクトリック・カンパニイ
GENERAL ELECTRIC CO
MPANY
アメリカ合衆国、ニューヨーク州、スケネ
クタディ、リバーロード、1番
(72) 発明者 バリー・リー・ミーン・ヤング
アメリカ合衆国、ニューヨーク州、クリフ
トン・パーク、アルゴンキン・ロード、3
番
(72) 発明者 スティーブン・マーク・ガスワース
アメリカ合衆国、ニューヨーク州、スコテ
ィア、エルムウッド・ドライブ、107番
(74) 代理人 弁理士 生沼 徳二

(54) 【発明の名称】 高速アークプラズマ成膜による保護皮膜

(57) 【要約】

【課題】 ガラス、金属及びプラスチック基体上での
付着性金属酸化物皮膜の高速成膜法の提供。

【解決手段】 プラズマ成膜法により基体表面に付着性
皮膜を堆積するに当たり、直流アークプラズマ発生器に
より酸素含有プラズマガスを形成し、プラズマ発生器外
部のプラズマ中に反応体ガスを注入し、プラズマによっ
て酸素及び反応体ガスから形成された反応性化学種が基
体の表面と付着性皮膜を生じるのに十分な時間にわたっ
て接触するように、真空チャンバー内部に配置された基
体に向かってプラズマ発生器から真空チャンバー内へと
延びた末広ノズルインジェクターによりプラズマを真空
チャンバー中に方向付ける。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 プラスチック基体上へのケイ素酸化物系耐摩耗性皮膜のプラズマ成膜により耐摩耗性物品を製造する方法であって、アークプラズマ発生器にプラズマガスを通し、プラズマ発生器からプラズマが出てくる時のプラズマ中に酸素及び反応性ガスを注入し、プラズマ内部で形成された活性種が基体の表面と接触するように真空チャンバー内のプラズマ柱の軸上に配置された基体に向けて酸素及び反応性ガスを含むプラズマを方向付けることを含んでなる方法。

【請求項2】 プラズマ成膜により基体表面に付着性皮膜を堆積する方法であって、直流アークプラズマ発生器により酸素含有プラズマガスを形成し、プラズマ発生器外部のプラズマ中に反応体ガスを注入し、プラズマによって酸素及び反応体ガスから形成された反応性化学種が基体の表面と付着性皮膜を生じるのに十分な時間にわたって接触するように、真空チャンバー内部に配置された基体に向かってプラズマ発生器から真空チャンバー内へと延びた末端ノズルインジェクターによりプラズマを真空チャンバー内に方向付けることを含んでなる方法。

【請求項3】 前記付着性皮膜が金属酸化物である、請求項2記載の方法。

【請求項4】 前記金属酸化物がケイ素、チタン又は亜鉛の酸化物である、請求項2記載の方法。

【請求項5】 前記反応体ガスが有機ケイ素である、請求項2記載の方法。

【請求項6】 前記反応体ガスがテトラメチルジシロキサン、ヘキサメチルジシロキサン、テトラエチルオルトシリケート、ヘキサメチルジシラン、オクタメチルシクロテトラシロキサン及びテトラメチルシクロテトラシロキサンからなる群から選択される、請求項2記載の方法。

【請求項7】 前記プラズマ発生器が1又は複数の電気的に絶縁されたプレートに有するカスケードアークプラズマトーチである、請求項2記載の方法。

【請求項8】 前記付着性皮膜がケイ素、酸素、炭素及び水素を含んでなるケイ素酸化物系組成物である、請求項2記載の方法。

【請求項9】 前記付着性皮膜が、酸化亜鉛、二酸化チタン又はそれらの混合物から基本的になる紫外線吸収性皮膜である、請求項2記載の方法。

【請求項10】 前記基体がガラス、熱可塑性樹脂及びポリカーボネートからなる群から選択される、請求項2記載の方法。

【請求項11】 プラスチック基体上へのケイ素酸化物系耐摩耗性皮膜のプラズマ成膜により耐摩耗性物品を製造する請求項1記載の方法であって、少なくとも1つの陽極と少なくとも1つの陰極とを有するアークプラズマ発生器にプラズマガスを通し、プラズマ発生器内の陽極の下流もしくは陰極においてプラズマ中に酸素及び反応

性有機ケイ素ガスを注入し、プラズマ内部で形成された活性種が基体の表面と接触するように真空チャンバー内に配置された基体に向けてプラズマを方向付けることを含んでなる方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ガラス、金属及びプラスチックのような各種の基体上での保護皮膜もしくは薄膜の成膜に関する。より具体的には、シート、フィルム及び賦形品のようなプラスチック表面上の付着性保護皮膜に関する。耐摩耗性でプラスチック基体を放射線損傷から保護する皮膜が本明細書に開示する発明により提供される。保護皮膜とは摩耗及び紫外線(UV)分解に対する保護を提供するとともに赤外線(IR)を反射するような堆積物の1又はそれ以上の層を意味する。

【0002】

【従来の技術】薄膜の技術的重要性のため様々な成膜法が開発されてきた。化学気相成長法(CVD)は、所望の膜成分を含む気体試薬の熱活性化及び表面反応によって基体表面に固体膜を生じる。反応体を熱分解するのに必要なエネルギーは基体を加熱することによって供給される。妥当な反応速度を得るため、基体は約500〜2000°Fの範囲の比較的高温に加熱される。このような温度のため熱に弱い基体材料にはこのプロセスを適用することができない。

【0003】プラズマエンハnst化学気相成長法(PECVD)は反応チャンバー内におけるプラズマ形成ガス中での放電によって反応体にエネルギーを供給する。一般に基体はプラズマに浸される。ポリカーボネートは、その高い衝撃強さ、低密度、光学的透明性及び良好な加工性のため、グレージング(glazing)及び光学用途に採用されることの多いエンジニアリング材料である。しかしながら、ポリカーボネートは軟らかく、ガラス様の耐摩耗性に欠け、約300°Fを超える温度に弱い。プラズマエンハnst化学気相成長(PECVD)でポリカーボネートの耐摩耗性を改善することができグレージング用途に適したものとなることが以前の研究で示されている。しかしながら、シランと一酸化二窒素を前駆体として用いる従前のPECVD技術は反応が遅く不経済であり、その典型的な成膜速度は毎分0.05ミクロン程度にすぎなかった。その後プラズマ法耐摩耗性ポリマー皮膜用PECVDに有機ケイ素前駆体が使われたが、成膜速度はさほど改善されなかった。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】ガラス、金属及びプラスチック基体上での付着性金属酸化物皮膜の高速成膜法を開発することが望まれる。

【0005】

【課題を解決するための手段】今回、ポリカーボネート(PC)上に透明で耐候性の保護皮膜を形成するための

方法の開発に成功した。該皮膜は、基本的に化学量論比の二酸化ケイ素或いは少量の炭素と水素を含むケイ素酸化物系のものとする事ができる。本明細書中で用いる用語「ケイ素酸化物系」とは、ケイ素の酸化物を含んでなる物質であって、少量の炭素と水素、当該物質の形成に使用した有機ケイ素化合物由来の有機残基を含む物質を意味する。該皮膜はポリカーボネート製品にガラス様の耐摩耗性を与える。減圧下でプラズマアークトーチにより発生したアルゴンプラズマ中に酸素及びヘキサメチルジシロキサン(HMDSO)のような有機ケイ素化合物を注入することで毎分約20ミクロンにものぼる速度で皮膜が堆積した。本発明の実施に当たり、被覆すべき表面は、プラズマにより発生した活性種が装置の成膜もしくは被覆チャンバーを通過するときの活性種の経路上に置かれる。

【0006】ポリカーボネート基体表面は上記耐摩耗性皮膜材料の堆積に先だってプライマー境界層で前処理することもできる。本明細書中で用いる「基体」という用語は、皮膜(連続した複数の皮膜の一つであってもよい)を形成する材料に対する基礎又は支持体として働くシート又はフィルムのような構造体をいう。一般に、基体は、薄膜とすることもできるが、皮膜の厚さに比べれば相対的に厚い。

【0007】本発明には、ポリカーボネートのようなプラスチック上でのケイ素酸化物系の耐熱性、耐摩耗性及び放射線安定な保護皮膜の高速成膜法が含まれる。

「高速」成膜という用語は、毎分約5ミクロンを上回る速度での皮膜の堆積をいう。皮膜は光学的に透明で耐摩耗性でなければならず、かつ赤外線もしくは紫外線防護並びに付着性の改善のような他の機能的要件を満足してもよい。コーティングプロセスは皮膜を堆積しようとするプラスチック基体又は紫外線吸収層のような中間機能層の熱損傷限界値(概してガラス転移温度)よりも低い温度で作業可能なものでなければならない。ガラス転移温度(例えばポリカーボネート基体では約135℃)よりも少なくとも20℃低い温度の基体で作業するのが好ましい。

【0008】本発明は、プラズマ成膜により基体表面に付着性皮膜を堆積する方法であって、直流アークプラズマ発生器により酸素含有プラズマガスを形成し、プラズマ発生器外部のプラズマ中に反応体ガスを注入し、プラズマによって酸素及び反応体ガスから形成された反応性化学種が基体の表面と付着性皮膜を生じるのに十分な時間にわたって接触するように、真空チャンバー内部に配置された基体に向かってプラズマ発生器から真空チャンバー内へと延びた末広ノズルインジェクターによりプラズマを真空チャンバー中に方向付けることを含んでなる方法を提供する。

【0009】

【発明の実施の形態】今回、アークプラズマトーチで発

生させたアルゴンの膨張熱プラズマを用いて、トーチからでてくるプラズマ中に有機ケイ素前駆体と酸素を注入してターゲット表面上に減圧下でケイ素酸化物系皮膜を堆積することにより、プラスチック上に耐摩耗性皮膜をコーティングするプラズマ成膜法を開発した。約4~8ミクロンのシリコンハードコートでプレコートしたポリカーボネートフィルム(10ミル厚)及びシート

(0.125インチ厚)を、基体を直接冷却することなく、本発明のプラズマ成膜法を用いてケイ素酸化物で被覆した。基体に熱損傷を与えることなく、微小亀裂のない光学的に透明な皮膜が生成した。ケイ素酸化物皮膜が複合材の耐摩耗性を大幅に改善することことがテーパー摩耗試験で実証された。「複合材」という用語はケイ素酸化物系耐摩耗皮膜の他に存在し得る別の機能性皮膜を有する基体を意味する。

【0010】本明細書で開示する皮膜の堆積には4mmの円筒形内孔を有する水冷アークを使用した。アーク発生器は少なくとも1つの電気的に絶縁された金属筐で3本のトリア添加タングステン針状陽極から隔離された銅陰極からなる。アルゴンを流しながら、電極にDC電圧を印加してプラズマを発生させる。プラズマは末広形又はラッパ形ノズルインジェクターを通して真空ポンプで減圧に保たれた成膜チャンバー内に広がる。ステンレス鋼製ノズルインジェクターはアルゴンプラズマガス中に反応性ガスを注入するための2又はそれ以上のシャワーリングガス分配器を有する。ノズルインジェクターはHMDSOのような反応性気体有機ケイ素の凝縮を避けるのに十分な温度(例えば約200℃)に加熱される。基体は陰極から15~70cmのワークディスタンスに設置された金属ステージによってジェット軸上に載置される。基体のプラズマへの暴露を制御するために抜き差し可能なシャッターを載置ステージとノズルインジェクターの間に挿入することができる。堆積コーティング用のポリカーボネート基体及びシリコンハードコート被覆ポリカーボネート基体は、イソプロピルアルコールで洗浄し、揮発性夾雑物を除去するため約80℃で真空乾燥することによって準備できる。

【0011】プラズマトーチの内孔又は中央チャネルは円筒形である必要はない。内孔はトーチの放電端に近くにつれて幅広となるような円錐形とすることもできる。典型的な成膜手順では、プラズマ源と基体の間に手動又は自動制御式シャッターを挿入してアルゴンプラズマを確立する。次いで酸素をプラズマ中に導入して酸素/アルゴンプラズマを発生させる。シャッターを抜いて基体を酸素/アルゴンプラズマに短時間(30秒以内)暴露した後HMDSOのような有機ケイ素試薬をプラズマ中に導入してケイ素酸化物の堆積を約3~30秒間行う。下記の表1に幾つかの成膜条件での成膜速度を示す。概して、基体への熱負荷はアルゴン流速を下げることで、陰極からのワークディスタンスを増大させること、

及びアーク電力を下げることによって減少させることができる。条件G70では、シリコンハードコート表面層を有する厚さ0.125インチのポリカーボネートシートに熱損傷を与えずに60秒間の暴露ができる。条件

G71では、厚さ10ミルのポリカーボネートフィルムに熱損傷を与えずに15秒間の暴露ができる。

【0012】

【表1】

表 1

代表的被覆条件及び成膜速度

	単位	G71	G70	G66	G67	G64	G59
基板		PC フィルム	MRE*	ガラス	ガラス	ガラス	ガラス
アルゴン流速	l/mlr	1.5	2.0	3.0	4.0	6.0	6.0
酸素流速	l/min	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	1.0
HMDSO 流速	l/min	0.12	0.12	0.12	0.12	0.12	0.12
ワークディスタンス	cm	38	38	38	38	38	33
チャンパー圧	torr	0.24	0.28	0.33	0.41	0.55	0.59
アーク電力	kW	4.19	4.38	4.63	4.71	5.00	4.95
成膜速度	μ /min	5	8	8	8	14	16

* シリコンハードコート層を有するポリカーボネート

【0013】表2は、本明細書に開示した方法で成膜したケイ素酸化物系皮膜を有するポリカーボネートとかかる皮膜を有さないポリカーボネートとの2種類のサンプル（厚さ0.125インチ）の耐摩耗性をコーティングしていないガラス板の耐摩耗性と比較したものである。ヘーズは、テレダインテーパー5150摩耗試験機（2つのCS10F摩耗輪、各500g）でサンプルを所定サイクル数摩耗したときの前後にPacific

Scientific XL-835比色計を用いて測定した。1.3mmのケイ素酸化物皮膜をもつサンプルの示す基本的にガラス様の耐摩耗性に注目されたい。比色計は使用前に開放パス（固体試料なし）で零点調整した。0サイクル（テーパー摩耗前）での負の計測値は検量手順のアーティファクトである。

【0014】

【表2】

PBCVD ケイ素酸化物表面皮膜の有無によるポリカーボネートの耐摩耗性

試料	%ヘーズ				
	0	100	300	600	1000 サイクル
シリコンハードコート付PC	-0.6	2.3	6.7	12.1	16.2
1.3 μ ケイ素酸化物皮膜付PC	-0.3	0.8	1.3	1.4	1.9
ガラス	-0.7	0.5	1.1	1.7	1.7

【0015】本発明のウォールスタビライズド(wall-stabilized) プラズマアークシステムを用いることでプラスチック樹脂基体（例えばポリカーボネート）への連続漸変又は不連続漸変透明皮膜の高速での成膜をなし遂げた。皮膜は、酸素と有機ケイ素化合物を試薬として、減圧下で毎分約8mmの速度で堆積した。グラデーションは酸素、有機ケイ素試薬又はその両方の供給速度を変化させることによって達成した。これらの漸変皮膜は、基本的に境界物質の組成から実質的に耐摩耗性材料の組成へと組成が次第に変化することを特徴とする。境界物質は基体表面と耐摩耗性材料の間に位置する物質である。一般に、境界物質は基体及び耐摩耗性材料の両者に対して適合性で付着性となるような化学的及び物理的特性を有する。皮膜は被覆ポリカーボネート複合材の耐摩耗性を大幅に改善する。

【0016】連続漸変皮膜は供試薬をコーティングプロセス全体を通して連続的に変化させることで成膜した。不連続漸変皮膜は流速を段階的に変えることで作成

した。試薬の供給速度をこのように変化させることでアークプラズマをスムーズに操作することができ、クラデーション層及び皮膜表層の耐摩耗性層を一体プロセスで作成できることが実証された。毎分約8ミクロンの成膜速度が典型的であった。ポリカーボネート上の適当なグラデーション層上の厚さ3mmの耐摩耗性層で良好な耐摩耗性が達成された。

【0017】好適な含ケイ素試薬にはシラン、ジシラン或いはテトラメチルジシロキサン(TMDSO)、ヘキサメチルジシロキサン(HMDSO)、テトラエチルオルトシリケート、ヘキサメチルジシラン、オクタメチルシクロテトラシロキサン(D4)及びテトラメチルシクロテトラシロキサンのような有機ケイ素化合物がある。酸化剤は酸素又は一酸化二窒素とすることができる。

【0018】典型的な成膜手順では、基体とノズルインジェクター間にシャッターを挿入してアルゴンプラズマを確立した。次いで酸素をノズルインジェクターに導入して酸素/アルゴンプラズマを発生させた。シャッター

一を抜いて基体を酸素/アルゴンプラズマに短時間暴露した後ケイ素試薬を酸素注入点の下流に導入して約3〜60秒間にわたる堆積を開始した。堆積時にHMDSO及び酸素の供給速度を共に変えて皮膜特性を変化させることができた。典型的には、皮膜のグラデーション部分には低い酸素/HMDSO比を使い、耐摩耗性表層すなわち最外層には高い酸素/HMDSO比を用いた。

【0019】表3には、グラデーションをつけたときと

表3

ポリカーボネート上の皮膜並びにテーパ摩耗試験におけるそれらの性能

番号	グラデーション	流速 (l/min)	皮膜厚さ(μ)		初期 へズ (%)	下記サイクル後 の%Δへズ	
			変遷	厚さ		600	1000
		Ar/O ₂ /HMDSO					
G96	なし	2/0.62/0.12	0	2	0.7	49	-
G115	不飽和	2/0.16-0.62/0.12	2	3	1.7	0	1.6

【0021】本発明は、プラズマアーク成膜法により高速で透明なケイ素酸化物系皮膜を製造する方法を提供する。この方法の実施にはケイ素源としてシラン又は有機ケイ素化合物を使用し、酸化剤として酸素又は一酸化二窒素を使用する。毎分30ミクロンにも及ぶ成膜速度が得られた。本発明のこの実施形態はケイ素酸化物の高速成膜方法である。プラズマエンハンスド化学気相成長法(PECVD)でケイ素酸化物皮膜を作成できることが以前の研究で示されている。そうして製造した皮膜は食品及び医薬包装用に有用なガスバリア性に優れていて、ポリカーボネートその他のプラスチックに耐摩耗性を賦与するとともに、集積回路内の絶縁材料に有用な誘電特性、並びに耐熱用途に向けた保護機能を呈する。しかし、先行技術のPECVDプロセスは典型的な成膜速度が毎分約0.05ミクロンと遅かった。皮膜の経済性を高めるような保護皮膜の高速成膜法を開発することが非常に重要である。

【0022】本明細書に記載の通り、ウォールスタビライズドプラズマアークを用いることにより、ケイ素酸化物皮膜を高速で製造する方法を開発に成功したが、該方

表4

被覆条件及び成膜速度

	単位	G39	G59	G241	G253
アルゴン流速	l/min	3.0	6.0	1.0	1.0
酸化剤		N ₂ O	O ₂	O ₂	O ₂
ケイ素試薬		2%SiH ₄ /Ar	HMDSO	TMDSO	D4
ワークディスタンス	cm	38	33	25.5	25.5
チャンパー圧	torr	0.33	0.59	0.15	0.16
アーク電圧	V	82.5	42.5	41.5	41.5
アーク電流	A	61.5	60.0	60.5	61.0
成膜速度	μm/min	1	16	12	24

【0025】本発明の高速成膜系はプラスチックを始めとする高温及び低温基体上に薄膜コーティングを成膜す

つけなかったときの被覆ポリカーボネートサンプル(厚さ0.125インチ)の耐摩耗性を対比した。ヘーズは、テレダイン-テーパー5150摩耗試験機(2つのCS10F摩耗輪、各500g)でサンプルを標記サイクル数摩耗したときの前後にPacific Scientific XL-835比色計を用いて測定した。

【0020】

【表3】

法は、真空チャンバー内でアルゴンプラズマジェットを発生させ、含ケイ素前駆体及び酸化剤をプラズマジェット中に注入し、減圧環境中に置かれた基体にジェット又はジェットの残基又はその反応性化学種を衝突させることからなる。反応体ガスはプラズマ発生器を超えた地点(すなわち、ジェットがプラズマ発生器からでた後の地点)でプラズマジェット中に注入される。

【0023】典型的な成膜手順では、基体とノズルインジェクターの間にシャッターを挿入してアルゴンプラズマを確立した。次いで酸素又は一酸化二窒素をノズルインジェクターに導入して酸素/アルゴンプラズマを発生させた。シャッターを抜いて基体を酸素/アルゴンプラズマに短時間(1〜30秒間)暴露した後ケイ素試薬を酸素の下流に導入してケイ素酸化物の堆積を開始した。表4に被覆条件とそれに対応する成膜速度を示す。皮膜の主成分はケイ素及び酸素であるが、幾つかの試料では炭素及び水素も少量存在した。

【0024】

【表4】

るために設計された。この系はプラズマ発生用のアークトーチ、プラズマガス及び反応体ガス注入手段、化学試

薬の注入、活性化及び反応用ノズルインジェクター、基体ステージ、並びに真空チャンバーを減圧にするためのポンプ装置からなる。

【0026】この方法を用いて、各種シラン又はシロキサンと酸素又は一酸化二窒素からケイ素酸化物の耐摩耗性皮膜を成膜した。チタニア皮膜はチタンイソプロポキシドと酸素から成膜することができる。酸化亜鉛はジエチルもしくはジメチル亜鉛と酸素から成膜することができる。ダイヤモンド様炭素皮膜は各種炭化水素から成膜することができる。基体材料には、金属、ガラス、金属化ガラス及びプラスチックがある。

【0027】アークプラズマ成膜系を用いて各種皮膜を成膜した。これらには、各種シロキサンと酸素からの耐摩耗性皮膜、シランと一酸化二窒素からのシリカ皮膜、チタンイソプロポキシドと酸素からのチタニア皮膜、並びに各種炭化水素からのダイヤモンド様炭素皮膜がある。基体材料には、金属、ガラス、金属化ガラス、並びにポリカーボネートのようなプラスチックがあり、シリコンハードコートをも有していても有していなくてもよい。面積 $30\text{cm} \times 30\text{cm}$ の光学的に透明な皮膜が中心において毎分約 $30\mu\text{m}$ の成膜速度で得られた。皮膜はポリカーボネートの耐摩耗性を大幅に改善する。

【0028】円筒形又は未広形いずれかのアークチャネルをもつ水冷カスケードアークを使用した。アーク発生器は、1～8つの電気的に絶縁された銅盤で3本のトリプ添加タングステン針状陽極から隔離された銅陰極からなるものであった。アルゴンを流しながら、電極にDC電圧を印加してプラズマを発生させた。プラズマは円錐形ノズルインジェクターを通して減圧に維持されたチャンバー内に広がり、プラズマジェットを形成した。ノズルインジェクターは、ガス、蒸気をアルゴンプラズマジェット中に注入するための、均等に分布した8～32個の孔をもつ数個のシャワーリングガス分配器又はスリットリングインジェクターを有していた。酸素インジェクターはシロキサンインジェクターの上流にあった。ノズルインジェクターはHMDSOやチタンイソプロポキシドのような高沸点試薬の凝縮を避けるため約 200°C に加熱した。ポリカーボネート基体は陰極から15～70cmのワークディスタンスに設置された温度制御銅製ステージによってジェット軸上に設置した。基体のプラズマへの暴露を制御するために抜き差し可能なシャッターを使用した。ポリカーボネート基体及びシリコンハードコート被覆ポリカーボネート基体は、成膜に使う前に、イソプロピルアルコールで洗浄し、約 80°C で真空乾燥した。

【0029】前記と同様に、基体とノズルインジェクターの間にシャッターを挿入してアルゴンプラズマを確立した。酸素、アルゴンプラズマを発生させるために酸素をノズルインジェクターに導入した。シャッターを抜いて基体を酸素/アルゴンプラズマに短時間(0～30秒

間)暴露した後HMDSO又はD4のようなシロキサンを酸素の下流に導入して約3～30秒間にわたる堆積を開始した。毎分10～30ミクロンの成膜速度が典型的であり、ポリカーボネート基体への熱損傷は全くなかった。厚さ10ミルほどのポリカーボネートフィルムをコーティングした。かかるコーティングによりポリカーボネートの耐摩耗性が大幅に向上し、摩耗輪当たり500gの荷重を加えた一對のCS10F摩耗輪を用いての1000サイクルのテーバー摩耗試験後のヘーズの上昇は約2%未満であった。

【0030】その他の堆積皮膜には、亜鉛酸化物、チタン酸化物及びダイヤモンド様炭素がある。チタン酸化物及び亜鉛酸化物皮膜ではUV透過能力が実証された。ダイヤモンド様炭素皮膜は優れた誘電特性を呈し、 $300\sim 400\text{V}/\mu\text{m}$ の範囲の絶縁破壊強さを示した。ポリカーボネート上の透明酸化チタン皮膜をプラズマアーク成膜法により低温で製造した。皮膜は、カスケードアークにより発生したアルゴンプラズマ中に酸素及びチタンイソプロポキシドを注入することで減圧下で典型的には毎分約0.2ミクロンの速度で堆積した。

【0031】透明な酸化チタン皮膜は光学レンズにおいてUV過敏性プラスチックにUV透過のため使用されており、グレージング用途においてIR反射のため積層皮膜の成分としても使用されている。皮膜は有機金属気相化学成長法(MOCVD)、反応性スパッタリング及びプラズマエナハント化学気相成長法(PECVD)で製造することができる。MOCVDは基体を約 400°C に加熱する必要がある、ガラスのような高温基体にしか適用できない。反応性スパッタリング又はPECVDはそれより低い温度で作業できるが、成膜速度が毎分約0.01～0.05ミクロンと低い。

【0032】本発明の方法はガラス、金属及びプラスチックのような基体にチタン又は亜鉛酸化物のような金属酸化物膜を高速で成膜する技術を提供する。真空チャンバー中でアルゴンプラズマジェットを発生させ、有機チタン試薬と酸素をプラズマジェット中に注入し、減圧環境中に置かれた基体に向けてジェットを方向付けることによって、高速及び低温で酸化チタン皮膜を成膜した。微小亀裂の全くない光学的に透明な酸化チタン皮膜が得られた。皮膜のUV透過能力が実証された。

【0033】前述の円筒形内孔を有する水冷アークを使用した。ステンレス鋼製ノズルインジェクターは、アルゴンプラズマガス中に反応性ガスを注入するための孔を各々8～16個有する2つのシャワーリングガス分配器を有していた。基体のプラズマへの暴露を制御するために抜き差し可能なシャッターを使用した。基体とノズルインジェクターの間にシャッターを挿入してアルゴンプラズマを確立した。酸素をノズルインジェクターに導入して酸素/アルゴンプラズマを発生させた。シャッターを抜いて基体を酸素/アルゴンプラズマに短時間(概し

て30秒以内)暴露した後チタンイソプロポキシドを酸素の下流に導入して約1~2分間にわたる酸化チタンの堆積を開始した。基体としてガラスを用いたが、ポリカーボネート上での成膜にも基本的に同様の被覆条件をプラスチックへの熱損傷を起こさずに用いることができる。一つの例では、毎分約0.23ミクロンの成膜速度で厚さ約0.5 μ mの酸化チタン皮膜ができた。この皮膜は透明であった。そのUV透過能力はUV-可視分光法で確認された。この皮膜は温水浸漬試験において化学的に安定であった。皮膜を50℃の温水に15日間浸漬した後もヘイズの増大は全くみられなかった。

【0034】ジエチル亜鉛と酸素を試薬として用いてガラス、石英及びポリカーボネート基体上に酸化亜鉛皮膜を成膜した。得られた皮膜でUV透過能力が実証された。直径0.7m及び長さ1mの円筒形真空チャンバーを水平に配置した。その一方の端はチャンバー内部にアクセスするための0.7mの自在ドアであった。アーク発生器をチャンバー外側のドアの中央に取付け、電源及び始動機で電氣的にサポートした。アークにチャンバー内側からノズルインジェクターを取付けるとともに、蒸気とガスの送出路並びにノズルインジェクターをサポートするための電氣的加熱用にドアを貫くのに各種フィードスルーを用いた。蒸気管路及びノズルインジェクターは蒸気の凝縮を避けるため加熱テープを用いて約150℃に維持した。温度制御のために強制的に液体を循環した垂直銅基体ステージは車輪上にあり、ワークディスタンス調整のためレールにそって移動可能であった。モリブデン製シャッターをノズルインジェクターと基体ステージの間に配置した。シャッターは抜き差しのため可動(直線運動)フィードスルーに取付けた。チャンバーのもう一方の端は1.2インチのフランジがあり、絞リ弁並びに直結した2つのルーツブローワーとメカニカル真空ポンプからなるポンプ装置につながっていた。

【0035】厚さ1/8インチ、4インチ四方のポリカーボネートシートを基体として用いた。使用したその他

の基体には、ガラススライド、シリコンウェハー、ポリカーボネートシート及びフィルム、ポリイミドフィルム、グラファイトシート、炭素鋼クーボン、並びにエポキシ被覆ガラスがある。基体は、まずマスキングフィルムがあればそれを取除き、接着剤残留物を除くためにイソプロピルアルコールで2度洗浄し、80℃の真空中でベーキングすることによって準備することができる。次いで、真空オープンから取り出し、80℃又は別の設定温度に予熱しておいた基体ステージにすばやく載置する。ドアを閉じて、メカニカルポンプへの粗引き弁を開いてチャンバーを排気した。部分真空(10torr)に達した時点でゲート弁を開き、ルーツブローワーを起動してフルに排気した。

【0036】シャッターを挿入して、アルゴンを流しながらアークを点弧した。次いで酸素をノズルインジェクターに導入して酸素/アルゴンプラズマを発生させた。シャッターを抜いて基体を前処理のため酸素/アルゴンプラズマに所定時間(典型的には0~10秒間)暴露した。しかる後に、ケイ素試薬を酸素インジェクターの下流のインジェクターに導入して堆積を開始した。成膜速度及び目標とする膜厚に応じて数秒から数分間堆積を続け、ケイ素試薬を止めることで終了した。皮膜はアークを消す前に所定時間(典型的には0~10秒)酸素/アルゴンプラズマで後処理した。表7に典型的な作業条件とそれに対応する成膜結果を示す。

【0037】特に好ましいケイ素試薬は本明細書中でD1と表示したオクタメチルシクロテトラシロキサンである。この前駆体から調製した皮膜はUV安定性が驚くほど改善された。幾つかの波長での皮膜の低い吸光度は促進耐候試験における優れた性能と相関している。TMDSOのような別の有機ケイ素試薬を用いると、概して1000時間の暴露後の耐摩耗性が劣化する。以下の表5及び表6を参照されたい。

【0038】

【表5】

表 5

5 μ m厚のD4及びTMDSO被覆のUV吸収性

波長 (nm)	D4 皮膜 G339	TMDSO 皮膜 G168
300 (UVB)	0.012	0.057
325	0.012	0.040
350 (UVA)	0.007	0.031

G339は0.04torrで成膜し、G168は0.21torrで成膜した。

【0039】

【表6】

表 6

QUVB 前後の D4 及び TMDSO 被膜のテーバー耐摩耗性

皮膜	厚さ(μ)	前駆体	堆積圧 (torr)	QUVB (hour)	Δヘーズ ⑧ 1000 サイクル 各 500g
G265-6	1.3	TMDSO	0.11	0	3.7%
G265-3	1.3	TMDSO	0.11	1200	6.8%
G297	2.0	D4	0.03	0	1.6%
G310-1	1.9	D4	0.04	1000	1.4%

皮膜はすべてシリコンハードコート表面をもつポリカーボネート基板上に成膜した。

【0040】他の実施例(G295、G296)では、イソプロピルアルコール洗浄と試料の真空乾燥を省略し、成膜を室温で行った。成膜速度の低下も皮膜の耐摩耗性の低下もみられなかった(G297との対比)。成膜プロセス中に化学反応が起こる。起こり得る反応は酸化及び重合である。酸化反応はプラズマ中の酸素の存在によって促進される。供給原料中の酸素/シロキサン比を高めると、堆積皮膜はX線光電子分光方法で測定したところ酸素含有量が増し、炭素含有量が低下した。ある酸素/シロキサン比を超えると、全くの無機酸化物皮膜が得られた。約5:1の酸素/HMDSO比で基本的に炭素を含まないケイ素酸化物皮膜が生成した。

【0041】シロキサンの重合は競争化学反応であり、酸素非存在下におけるシロキサンだけからの透明附着性皮膜を形成し得る。シロキサンのプラズマ促進重合はPECVDに関する文献に十分に記載されている。ただし、酸素が存在すると、酸化が支配的な反応となってケ

イ素酸化物が形成され、シロキサンが消費される。化学反応は気相で起こると考えられるが、基体の表面でも反応が継続する可能性がある。化学反応は反応体の衝突を必要とする。したがって、圧力が高いほど、反応の確率は高くなる。プラズマチャンネルにそった圧力はアルゴン入口の200torr以上からチャンパー内の0.03torrもの低さまで下がるが、主な変化はアーク及びノズルインジェクターで生じる。反応領域はしたがって主にシロキサンの注入点下流のノズルインジェクター内である。基体は化学種の衝突の起こるもう一つの場所である。

【0042】アルゴンプラズマは酸素とシロキサンの活性化に寄与する。アークはその高いプラズマ密度及びイオン化効率が知られており、一般に局所的熱力学平衡に近い熱プラズマといわれている。

【0043】

【表7】

表7 ハードコート処理ポリカーボネート上の代表的耐摩耗皮膜

実験番号	G95	G202	G265	G255	G297
装置					
アーク ^a	8c(4mm)	8c(4mm)	3D(3, 4, 5mm)	3D(3, 4, 5mm)	1D(2-5mm)
ノズルインジェクター	25° 2段	25° 4' 円錐	40° 4' 円錐	40° 4' 円錐	40° 4' トロンボーン
作業条件					
ワークディスタンス ^c (cm)	38	25.5	23	25.5	25.5
基板温度(°C)	25	80	80	80	80
アーク電流(A)	61	60	61	60	60
アーク電圧(V)	77	77	42	42	30
圧力(torr)	0.17	0.16	0.11	0.14	0.03
使用シロキサン	HMDSO	TMDSO	TMDSO	D4	D4
流速(l/min)Ar/O ₂ /シロキサン ^d	2/0.62/0.12	1.5/0.8/0.18	1/0.4/0.14	1/0.8/(80°C)	1/0.8/(80°C)
結果					
成膜速度 ^e (μm/min)	8	12	8	21	14
被覆面積(cm直径)	<10	10	>40	>40	>40
膜厚 ^e (μm)	1.4	2.0	1.3	1.8	2.0
皮膜性能					
1000 テーパーサイクル	3.5	2.9	3.7	3.9	1.6
(CS-10F)時のΔヘーズ					
水浸漬(65°C, 10日)	-	合格	合格	合格	合格
熱サイクリング	-	合格	合格	合格	合格

^a 8c(4mm) は4mm 円筒形アークチャネルをもつ8プレートアークである。3D(3, 4, 5mm) は3mm, 4mm 及び5mm と段階的に広がるチャネルをもつ3プレートアークである。1D(2-5mm) は直径が2mm から5mm に広がる末広アークチャネルをもつ1プレートアークである。

^b ノズルインジェクターは2つのシャワー注入リング、適宜酸素インジェクターが取り付けられた陰極へのアダプター及び基板に向かって延びた延長部の付いた本体を含み得る。25° 2段は4から11mm に広がる陰極アダプター、次いで直径11mm の円筒部分及び25° で広がる本体をもつノズルインジェクターである。25° 4インチ円錐は全体にわたって角度25° で広がり、酸素注入部付陰極アダプター及び4インチ長の円錐形延長部をもつ。40° 4インチ円錐は全体にわたって角度40° で広がり、酸素注入部付陰極アダプター及び4インチ長の円錐形延長部をもつ。40° 4インチトロンボーンは、延長部がトロンボーンの朝顔から切断した4インチ部分を用いることでさらに外側に開いている点を除けば40° 4インチ円錐と同様のノズルインジェクターである。

^c ワークディスタンスは陰極から基板までの距離である。

^d D4 流速は測定しなかったが、液体温度を80°Cに一定に保つことで制御した。

^e 中心から直径10cmの領域の平均。

[Faint, illegible text covering the majority of the page, likely bleed-through from the reverse side.]